

冷硬味喃树脂砂

LENGYIN FUNAN SHUZHISHA

张祖烈 黄加龙 编著

新 时 代 出 版 社

冷硬呋喃树脂砂

张祖烈 黄加龙 编著

新时代出版社

内 容 简 介

本书系统地叙述了冷硬呋喃树脂的种类和合成原理、呋喃砂的组成及其工艺性能、造型制芯工艺和铸造缺陷的防止。对呋喃砂铸造所用设备及国内外使用呋喃砂的情况也作了简单介绍，并对它的经济效果进行了分析比较，最后将型砂化学粘结剂的发展趋向作了专章介绍。本书取材于近年来的试验研究成果和生产实践，以及国内外大量的技术文献资料。它的实用性强，内容丰富，可供铸造技术人员、铸造专业师生和科研人员阅读。

冷硬呋喃树脂砂

张祖烈 黄加龙 编著

责任编辑：唐朝瑛

新时代出版社出版 新华书店北京发行所发行
国防工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 毫米 32开本 7.5 印张 158千字
1983年5月第1版 1983年5月北京第1次印刷
印数：0,001—2,900册

统一书号：15241·20 定价：0.79元

前 言

铸造工业是机械制造业的基础，各种类型的机器，铸件一般占整个机器重量的50~70%，铸造工作量占机械制造业工作量约20~30%。因此，一个国家铸件的年产量和铸造劳动生产率，标志着这个国家机械制造业的水平和铸造技术水平。

目前，我国铸造工业水平与国外先进工业国家相比，差距相当大。其主要原因之一是，国外最近三十多年来，不断使用了各种新型的化学粘结剂，使铸型和型芯能在室温下自行硬化，省掉了铸型（芯）的烘干工艺，这样不仅节省能源，更重要的是提高了铸件质量，增加了铸件产量，降低了工人劳动强度。

在型砂化学粘结剂中，发展最快的是有机化学粘结剂。在有机系粘结剂中，又分酚醛系、尿烷系和呋喃系。目前，国外大部分单件、小批量生产的铸造车间，都广泛地采用冷硬呋喃树脂作型砂粘结剂。

冷硬呋喃树脂，出现于1958年。应用呋喃树脂砂最显著的效果是，能够把单件小批生产的铸造车间组成机械化流水线生产，使铸造工艺发生了根本性的变化，收到了极大的经济效益。呋喃树脂在型砂化学粘结剂中占有重要的地位，就世界范围来说，呋喃树脂消耗的吨位数每年都在逐渐增加，应用工厂也在不断增多。

冷硬呋喃树脂在我国现在已从试用阶段转入部分应用阶段，有不少工厂已少量的投入使用。随着冷硬呋喃树脂研制工作的迅速开展和应用不断扩大，广大铸造工作者迫切要求更多的了解国内外呋喃树脂的发展动向、科研成果和生产实践经验，以促进技术交流，提高呋喃砂技术水平。我们在有关单位的支持和帮助下，编写了这本书。编写中我们力求简单明了，实用性强。在1978年写成的初稿基础上又收入了近几年来国内外公开发表的最新科研成果。由于编者水平有限，掌握的资料不多，错误难免，望读者批评指正。

本书在编写过程中，得到了沪东造船厂有关单位的支持和树脂砂研究小组的谢淑霞、张泉元等同志的帮助，深表谢意。

冷硬呋喃树脂在酸性催化剂作用下，在芯盒中就能自行硬化。用这种粘结剂混制的型砂，名称很不统一，有叫冷硬呋喃树脂砂，有叫冷凝呋喃树脂砂，有叫呋喃树脂自硬砂，有叫呋喃不烘砂，有叫空气自硬砂，不过一般技术文献上，都简称为“呋喃砂”。本书统称为“冷硬呋喃树脂砂”，简称为“呋喃砂”，有时通称为“树脂砂”。

目 录

第一章	型砂粘结剂的种类和发展趋向	1
§ 1-1	型砂粘结剂的种类	1
§ 1-2	型砂化学粘结剂的发展概况	2
§ 1-3	冷硬呋喃树脂在型砂化学粘结剂中的地位	13
§ 1-4	主要优缺点	19
第二章	冷硬呋喃树脂	21
§ 2-1	制造呋喃树脂的主要原材料	22
§ 2-2	呋喃树脂的种类	29
§ 2-3	冷硬呋喃树脂的合成原理	31
§ 2-4	影响呋喃树脂性能的主要因素的分析	36
§ 2-5	介绍几种呋喃树脂的成分和质量指标	47
§ 2-6	冷硬呋喃树脂的分析方法	51
第三章	冷硬呋喃树脂砂的组成	60
§ 3-1	原砂	60
§ 3-2	再生砂	77
§ 3-3	催化剂	84
§ 3-4	偶联剂硅烷	104
第四章	冷硬呋喃树脂砂工艺性能	117
§ 4-1	呋喃砂的硬化特性	117
§ 4-2	温度和湿度对呋喃砂工艺性能的影响	127
§ 4-3	冷硬呋喃砂的性能	137
§ 4-4	呋喃砂和其它粘结剂型砂工艺性能的比较	151
第五章	造型制芯工艺及铸造缺陷的防止	156

§ 5-1	呋喃砂的配制	156
§ 5-2	造型制芯工艺	161
§ 5-3	冷硬呋喃树脂砂的质量管理	167
§ 5-4	易产生的铸造缺陷及其防止	170
第六章	冷硬呋喃树脂砂铸造用设备	182
§ 6-1	混砂设备	182
§ 6-2	造型设备	186
§ 6-3	砂温调节装置	187
§ 6-4	旧砂再生设备	189
§ 6-5	呋喃砂铸型生产线	193
第七章	冷硬呋喃树脂砂应用概况	194
§ 7-1	国外应用呋喃砂概况	194
§ 7-2	国内呋喃砂应用概况	200
§ 7-3	应用实例	203
第八章	经济效果和安全防护	215
§ 8-1	经济效果问题讨论	215
§ 8-2	安全防护知识	223
参考文献		226

第一章 型砂粘结剂的种类 和发展趋向

§ 1-1 型砂粘结剂的种类

型砂粘结剂一般分为两大类，无机系粘结剂和有机系粘结剂。一般说来，无机粘结剂多用于制造铸型和形状简单的型芯，而有机粘结剂多用于制造形状复杂的型芯。这两类粘结剂的主要区别是：无机系粘结剂热稳定性好，受热时在状态上没有多大的变化或者没有变化；而有机粘结剂，不管它们的成分如何，浇注金属液时，都会因受热产生分解，有气体排出，而碳质却残留在砂粒之间。

第二次世界大战后，铸造工业开发出多种有机粘结剂。例如，酚醛系、尿烷系和呋喃系。各种人工合成树脂的问世，使之能够铸造出形状更复杂和尺寸更精确的铸件。

表 1-1 列出的是常用的型砂粘结剂的种类。粘土和水泥是传统性的粘结剂；硅酸盐粘结剂已被广泛地采用，特别是用于铸钢工业中；近年来，磷酸盐粘结剂在国外已开始用于铸造工业上。

表1-1 型砂粘结剂的分类

型砂粘结剂

粘土系	{	膨润土			
		普通粘土			
	{	水泥			
		硅酸盐	{	硅酸乙酯	
				硅酸钠	
		{	{	{	CO ₂ 法
					自硬法
				无机硬化剂	
		{	磷酸盐聚合物		
			{	油砂	{
		空气硬化油			
		脲醛树脂			
	酚醛树脂	{		雷锁尔型	
				诺伏腊克型	
	呋喃树脂	{		尿醛呋喃树脂 (UF/FA)	
				酚醛呋喃树脂 (PF/FA)	
				呋喃聚合物 (FA/F)	
共聚物树脂 (UF/PF/FA)					
尿烷树脂	{	油-尿烷			
		酚基-尿烷			
		多元醇尿烷			
{	冷芯盒	{	阿希兰德法 (ISOCURE)		
			SO-Fast (SO ₂ 法)		
			SYNCORE法		

§ 1-2 型砂化学粘结剂的发展概况

型砂对铸件的质量和产量有直接的影响。铸件的气孔、粘砂、结疤、热裂和表面质量、尺寸精度，都与所使用的型砂有很大的关系。据西德的资料统计^{〔1〕}，铸件废品中60%是由

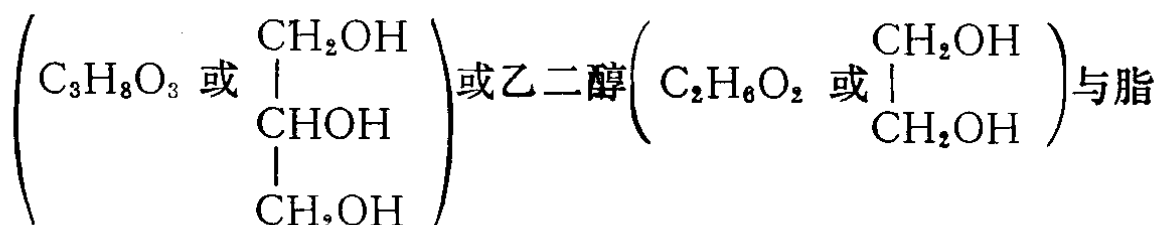
于造型制芯方面的因素引起的；整修和焊补的铸件缺陷，有70%都直接或间接与造型材料和工艺有关。同时指出，造型和制芯工序占铸件生产成本一半左右，而清砂和修整工作成本又有75%与造型材料有关。因此，研究和改进造型材料已成为提高铸件质量、降低生产成本、增加产量的重要途径之一。型砂粘结剂是造型材料中最主要的组成之一，开发新的型砂粘结剂一直受到铸造工作者的重视。最近三十多年来，铸造工业生产面貌发生了巨大的变化，在许多情况下，就是由于研究出许多新型化学粘结剂的结果。

各种有机、无机粘结剂相继问世，有力地推动了造型制芯方法的变革，其中以自硬粘结剂的发展最为迅速。无机粘结剂中以水玻璃系为代表，有机粘结剂中以呋喃系为代表，它们在型砂粘结剂中占有重要的地位，应用也较为普遍。

现将各种化学粘结剂的开发过程，及其中主要的型砂粘结剂作概略介绍。

1-2-1 型芯油

人类第一次用于铸造工业上的有机粘结剂是型芯油。型芯油被采用约有一个世纪了，而在第一次世界大战后才被广泛应用。这类粘结剂主要是干性油。桐油、亚麻仁油、鱼油、红花油 (Safflower oil) 玉蜀黍油和一种 薔 科 植 物 籽 油 (Oiticina)，都是天然干性油。人造干性油是用丙三醇



肪酸反应制成的。

应用型芯油作型砂粘结剂的基本原理，就是液体干性油与空气中氧反应，使之氧化后生成粘性的、柔韧性的凝胶而把砂粒互相粘结在一起。所谓干燥反应，就是空气中的氧进入到不饱和点，将这些链与其他一些链连接起来，从而形成更长的链，构成似橡胶的薄膜。加热会加速这种反应，所以型芯油粘结的型芯，通常是要进烘炉焙烘的。

型芯油中加入丙稀酸或醇酸树脂能促使粘结强度提高，而最常用的是醇酸树脂。

型芯油的主要问题是，芯砂湿强度低，一般要用芯骨或铁丝来支撑型芯。通常砂中也可以含有谷类粘结剂，以提高型芯的湿强度^[2]。

1-2-2 空气硬化油 (air-setting oil)

此法是在油砂中加入一种氧化剂或称活化剂，使其在砂子中起到供给氧的作用，使油在芯盒中自动吸氧，产生氧化、聚合，于是，型芯在芯盒中的湿强度渐渐增高，型芯在室温情况下就能自行硬化。

加入氧化剂后的油砂能在芯盒中自硬，故又称为油-氧自硬 (Oil-oxygen No-bake)。此法是瑞士人奥古斯特·托比纳尔 (A. Tobler) 所发明，约于 1953~1954 年间传播到美、英等国后，均被广泛采用^[3]，它适用于制造大型黑色金属铸件的型芯。这种用醇酸树脂改性的干性油的油-氧自硬法，要比我国普遍使用的普通油砂前进了一步，它是世界上最早的化学自硬砂。

油-氧自硬砂是由石英砂、型芯油和活化剂组成的。最常用的活化剂是过硼酸盐、过碳酸盐、高锰酸盐；活化剂加入量占粘结剂 5~15%。在油-氧自硬砂中加入催干剂，有利于

加快氧化反应，促进交联，使型芯强度提高。

油-氧自硬砂有极好的流动性，芯骨可以简化。然而，型芯不能在芯盒中完全自硬，还是要进炉焙烘的，不过一般烘干时间大约缩短 $1/2$ ，即烘干效率可提高一倍。大约在60年代，油-氧自硬砂制芯就逐渐被冷硬呋喃砂和 CO_2 砂所代替，目前，此法在国外用得很少。

1-2-3 脲醛树脂

大约在1908年出现脲醛树脂，然而，直到1918年汉恩斯约翰斯 (Hanns John's) 专利^[4]，才把它应用于工业生产，作为粘结剂胶结纤维织物。

在第二次世界大战期间，由于轻金属缺乏，木材胶合被应用于飞机结构中，例如著名的英国蚊式轰炸机，就是应用了脲醛树脂胶合的木材。根据这个经验，人造树脂又扩大到铸造型砂作粘结剂，以代替植物油粘结剂，用于轻金属铸造的型芯上。而且，这类树脂还表现出若干技术上的优点，特别是对低温浇注的铝镁合金，型砂出砂性好。

第一批人造树脂应用于铸造工业上就是脲醛树脂。脲醛树脂是热固性的，加热使树脂形成复杂的不可逆的交联聚合物。它的价格比酚醛树脂便宜。

1-2-4 酚醛树脂

早在1872年贝尔 (Baeyer) 发现苯酚和甲醛反应能生成树脂产物。从1902~1907年经过贝克兰 (Baekeland) 的研究才较清楚地了解其反应过程，并被勒贝奇 (Lebach) 第一次用乌洛托品使诺伏腊克型树脂热固化^[4]。

酚醛树脂根据甲醛对苯酚的克分子比不同，可分为二类，即雷锁尔型 (Resole) 树脂和诺伏腊克型 (Novolak) 树脂。

雷锁尔型树脂中，甲醛：苯酚 $>1.0\sim 3.0$ ^[4]，这种树脂可作热芯盒粘结剂，通常用氯化铵作固化剂。用于冷硬粘结剂时，要加入强酸催化剂，例如苯磺酸，才能在室温下固化，也可作SO₂法冷芯盒用的粘结剂。但是，用强酸固化，它的固透性不好，有粘模现象，型芯上涂料困难，浇注和落砂时，刺激性气味浓，树脂粘度大，储存性差，冬季硬化缓慢。因此，它的应用受到了限制。1974年，由于第二次糠醇危机，树脂制造公司重新研究利用酚醛树脂作自硬粘结剂的可能性^[5]，主要集中精力改进它的生产工艺，克服过去存在的一些缺点。经过改进的树脂称为新的酚醛树脂，型砂的流动性和固透性都得到了改进，然而还有一些缺点需要继续克服，如树脂的存放性和刺激性气味浓等缺点。据报导，最近游离苯酚为5%以下的酚醛粘结剂被研究出来了^[6]。有一些呋喃用户根据这种粘结剂的性能良好和成本较低的优点转换成用酚醛树脂了。

诺伏腊克型树脂中甲醛与苯酚的克分子比为 $0.5\sim <1$ ^[4]。这种树脂如不加固化剂，加热不会固化。通常加乌洛托品作固化剂使之热固化。乌洛托品的学名是环六次甲基四胺 $[(CH_2)_6N_4]$ ，或简称环六（Hexa）。壳型铸造法是用诺伏腊克型酚醛树脂作粘结剂制造型芯的方法。它是在第二次世界大战期间，由德国人J·克洛宁(J. Cronning)工程师发明的。此法至今已应用三十多年，经过不断的技术革新，改用热覆膜砂工艺，成本下降，质量提高。目前，工业发达的国家，都大量采用它，在大批量小型铸件型芯生产中，它还是占主导地位。

1-2-5 呋喃树脂

1958年出现了以糠醇为基的新型粘结剂，它要比前面介绍的脲醛树脂和酚醛树脂制芯工艺又向前推进了一步。开始是低糠醇的呋喃树脂，直至1966年以后，高呋喃粘结剂才被开发^[6]。

在脲醛树脂和酚醛树脂中，用糠醇改性后就形成了一系列新的、性能各异的树脂。由于糠醇是呋喃的衍生物，因此，人们把用糠醇改性的脲醛树脂和酚醛树脂，称为呋喃树脂。液态呋喃树脂遇热或遇酸都会产生缩合反应，形成体型结构而固化。因此，呋喃树脂可分为二大类型：（1）遇热固化的呋喃树脂叫做热芯盒树脂，如我国的呋喃Ⅰ型和呋喃Ⅱ型；（2）遇酸硬化的叫做冷硬呋喃树脂。一般情况下，冷硬呋喃树脂的糠醇含量 $>50\%$ ，热芯盒树脂糠醇含量小于 40% 。热芯盒树脂适用于小件大批量型芯的生产，而冷硬呋喃树脂适用于单件小批量中大件型芯的生产。

冷硬呋喃树脂的出现，使单件小批量生产的铸造车间制芯工艺发生了巨大的变化。特别是自1962年单槽连续式混砂机问世^[7]后，呋喃树脂自硬砂的应用，获得了更大的发展，它使单件小批量生产的车间可以组成机械化流水线生产，从而使铸件产量提高，质量改进，同时减轻了工人的劳动强度，特别在节省能源，解决极其复杂的关键性铸件的出砂问题，旧砂再生的回收率等方面优点最为突出。

冷硬呋喃树脂，一般分为四种类型：即脲醛呋喃（UF/FA），酚醛呋喃（PF/FA），脲酚醛呋喃（UF/PF/FA）和甲醛糠醇（F/FA）。

冷硬呋喃树脂在国外已得到广泛的应用，我国是1973年

开始进行冷硬呋喃树脂的研究工作，就全国来说，目前已转入少量应用阶段。

1-2-6 尿烷树脂（又称聚胺酯）

1 油尿烷

大约在1964~1965年间^[8]，由于美国缺少糠醇，呋喃树脂的供应受到了限制，因此化学家研究出用聚异氰酸盐与干性油及醇酸树脂相结合，制造出自硬油粘结剂，以代替呋喃树脂。由于这一类粘结剂的迅速发展，在技术文献上出现了若干名称。例如，油-异氰酸盐（Oil-isocyanate）；不烘油（Oil no-bake）；醇酸-异氰酸盐（Alkyd-isocyanate）；醇酸-尿烷（Alkyd-urethane）和油-尿烷（Oil-urethane）。美国铸造学会固化型砂委员会倾向于采用油-异氰酸盐这一名称。在所有的情况下，含有醇酸改性的干性油，遇到适当催化剂，会与异氰酸盐相结合，形成坚固的尿烷树脂膜，把砂粒粘结在一起。

实际上，油-异氰酸盐粘结剂硬化是分二个阶段进行的。第一阶段是，异氰酸盐与液体醇酸改性干性油或液体的醇酸树脂的羟基团反应产生尿烷键，使型芯具有足够的脱模强度，将型芯能够从芯盒中取出；第二阶段是，型芯起模后，含有不饱和的干性油与空气中的氧形成交联，获得比尿烷反应高2~3倍的强度^[9]。脱模后，固化时间需要8~12小时，才能配箱浇注。如进行焙烘，可加速固化。

这种粘结剂的型砂造型性好，起模性好，低氮，无水，砂子可再生回用，但热强度低。此法在美国享有盛名，但在欧洲应用不多，成本也不低于呋喃树脂。

2 酚基尿烷

它是在 1970 年被研究出来的^[10]。在这种粘结剂中，酚醛树脂代替醇酸树脂供给羟基团而与异氰酸盐反应生成尿烷聚合物，从而把砂粒粘结在一起。交联反应不象呋喃树脂那样产生副产物，也不像自硬油砂需要添加附加反应物，所以在整个型砂系统中是以相同的硬化速度进行的，而且聚合反应非常迅速，适用于大量生产，不需要芯骨，铸件尺寸准确。

和其它尿烷系一样，可以是二个组份，也可以是三组份的粘结剂，主要取决于催化剂是否预先混合。第一个组份是酚醛树脂，它是用酚基化合物和乙醛 (aldehyde) 缩合反应生产出来的，最常用的是“聚苯甲基醚-酚基树脂 (PEP)”。粘结剂第二组份是异氰酸盐。第三个组份是催化剂，最常用的是液体烷基吡啶 (Alkyl pyridine)，它预先与酚醛树脂混合。

酚基尿烷树脂的最大特点是，无水，反应速度快，一个大型芯，只需几分钟至十几分钟就可以硬化，它的可使用时间占脱模时间的 80% 左右，脱模后 1 小时左右，型芯即可配箱浇注，芯盒周转快，生产效率高。此法又名叫：pep set。

据报导，近年来已研制出聚酯尿烷粘结剂，用聚酯树脂代替酚基树脂与异氰酸盐反应产生尿烷键^[2]。

3 多元醇尿烷

它是在 1979 年被研制出来的^[11]。这种尿烷树脂在化学上相似于前两种。它气味轻、易脱模、固透性好、强度高，但热强度低。此粘结剂适用于制造轻金属型芯。

1-2-7 冷芯盒法

冷芯盒法就是将混合砂吹入常温芯盒内，然后采用吹气 (或气雾)，使砂芯立即硬化的方法。此系统是以非常迅速的

固化速度为其特征的。最适合于大量生产的铸造车间采用。根据美国铸造协会 (AFS) 对冷芯盒法的这一定义, 通常使用的 CO_2 法也是冷芯盒法的一种, 而 ISOCURE 法和 SO_2 法当然也是属于冷芯盒法。

1 阿希兰德法 (即 ISOCURE 法)

此法是美国阿希兰德化学公司大约在1968年发明的, 也有人称为气雾冷芯盒法。该法就是用酚醛树脂与二苯基甲二异氰酸酯 (M. D. I) 混合, 然后用三乙胺 [T. E. A, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] 或二甲基乙胺 [(D. M. E. A), $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$], 以氮气, CO_2 或空气作载体吹入芯盒中, 使型芯快速硬化。三乙胺最常用, 价格较 D. M. E. A 便宜, 但 D. M. E. A 固化速度快, 生产效率高。在许多情况下, 需要胺气比较少^[12]。 CO_2 作载体有时优于空气, 据称, 它改进了对砂子的渗透作用, 因而减少爆炸的危险。

2 SO_2 法

此法是法国制造工业和化学应用公司于1971年发明的一种气体硬化方法^[13], 简写为 S. A. P. I. C, 并命名为 Hardex 法, 西德 FB 有限公司则命名为 SO-FAST 法, 美国又称为 Insta-Draw 法。

粘结剂为通常用的酸固化的呋喃树脂或酚醛树脂, 但是采用专门为此法研制的树脂能获得更好的效果。采用此法时, 砂、过氧化物和树脂的混合料制成的型芯通以 SO_2 气体, 它与过氧化物反应生成 SO_3 , 而 SO_3 溶于粘结剂的水中形成硫酸, 这样就引起树脂的迅速放热缩聚。使用的过氧化物有两种:

- ① 有机过氧化物, 例如丁酮 (甲基乙基酮 MEK), 这